

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/005381

International filing date: 17 May 2005 (17.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 024 429.4  
Filing date: 14 May 2004 (14.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 June 2005 (23.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

17. 05. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 024 429.4

**Anmeldetag:** 14. Mai 2004

**Anmelder/Inhaber:** Röhm GmbH & Co KG,  
64293 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Polymermischung aus schlagzähmodifiziertem  
Poly(meth)acrylat und Fluorpolymer

**IPC:** C 08 J, C 08 L, B 29 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. September 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Beilagen**

## **Polymermischung aus schlagzähmodifiziertem Poly(meth)acrylat und Fluorpolymer**

Die Erfindung betrifft eine Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren. Die Erfindung betrifft weiterhin eine aus der Polymermischung hergestellte Folie, ein Verfahren zur ihrer Herstellung und die Verwendung als Oberflächenschutzfolie.

### **Stand der Technik**

EP 0 476 942 beschreibt Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren, wobei dessen Anteil in der Mischung 3 bis 12 Gew.-% betragen kann. Aus den Polymermischungen können Oberflächenschutzfolien für Polyvinylchlorid- oder Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Kunststoffteile hergestellt werden. Dadurch kann deren Bewitterungsbeständigkeit verbessert werden.

JP-OS 03 124754 A2 beschreibt Folien, die Polymermischungen aus schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat und Fluor-Polymeren, hergestellt werden, wobei deren Anteil der Fluorpolymere 5 bis 25 Gew.-% betragen kann.

WO 00/37237 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Folien, die in mindestens einer Schicht Fluor-Polymere und Poly(meth)acrylate enthalten. Zur Extrusion wird eine Mischung eingesetzt wird, die 10 bis 90 Gew.-% PVDF und 90 bis 10 Gew.-% Polymethylmethacrylat, bezogen auf das Gewicht der Gesamtmischung, enthält.

DE 102 36 045 A1 beschreibt ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von niedrig orientierte thermoplastische Folien mit einem Dickenbereich von 20 bis 1.000 µm. Als geeignete Materialien für die Folien werden unter anderem auch

Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren aufgeführt, wobei deren Mischungsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 betragen kann. Es werden eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten für die Folien genannt, so z. B. die Verwendung als Dekorfolien, UV-Schutzfolien, Trockenlackfolien, Verkratzschutzfolien für optische Datenträger, sowie Datenträgermaterialien, welche mittels kontinuierlichen Bedruckverfahren wie Tiefdruck, Flexodruck, Offset-Druck, Digitaldruck, Rollensiebdruck, Transferdruckverfahren bedruckt werden und/oder in kontinuierlichen Laminier- und Kaschierverfahren, wie Foliencolamination, Kaschierung von thermoplastischen Platten- und Profilwerkstoffen, Ummantelungstechniken, Coil-Coating-Verfahren und/oder kontinuierlichen Beschichtungsverfahren, wie wasserspreitende Beschichtung, antibakterielle Beschichtung, selbstreinigende Beschichtung, Antigraffiti-Beschichtung, Kratzfestbeschichtung, elektrisch leitfähige Beschichtung, optional verbunden mit Prägeverfahren, verarbeitet werden. Als Richtwert für die Dicke von Laminatfolien werden 100 µm angegeben.

EP 1 093 911 A2 beschreibt schlagzähe, mehrschichtige Schutzfilme aus einer exponierten Schicht mit einer Mischung aus einem Fluorpolymeren und einem Acrylpolymeren und einer darunter liegenden Schicht, die z. B. aus schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat bestehen kann.

EP 0 306 385 A1 beschreibt schlagzähe Polymermischungen. Diese können aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren bestehen. Der Anteil des Fluorpolymeren liegt unter 30 Gew.-%. Für die Elastomerteilchen wird ein weiterer Größenbereich von 40 bis 500 nm angegeben.

JP 59127754 A2 und JP 59127755 A2 beschreiben witterungsbeständige Schutzfolien für PVC-Stahl-Komposite. Die Schutzfolien bestehen aus Fluorpolymeren, die einen Acrylat-Elastomeranteil, jedoch keine (Meth)acrylatmatrix aufweisen.

### Aufgabe und Lösung

Einzel stehende Folien und Verbundfolien des Standes der Technik, insbesondere solche die aus Fluorpolymeren in Mischung mit schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylaten bestehen, weisen hervorragende Eigenschaften auf. Insbesondere zu nennen sind hohe Witterungsbeständigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit, hohe Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion und gute mechanische Zähigkeit. Sie sind deshalb prädestiniert für den Außeneinsatz. Es hat sich jedoch gezeigt, daß praktisch alle diese Folien, egal ob als Einzel-Folien oder Verbundfolien, insbesondere bei Außenanwendungen und gleichzeitig auftretender, für längere Zeit einwirkender thermischer Belastung mehr oder weniger mit unerwünschter Versprödung reagieren, wenn die Folie oder der Verbund eine Materialstärke von mindestens 150, 200, 250  $\mu\text{m}$  oder mehr aufweist. Dies schränkt die Verwendungsmöglichkeiten der Folien z. B. in wärmeren geographischen Regionen oder allgemein bei Anwendungen, insbesondere Außenanwendungen in heißer Umgebung ein.

Es wurde daher die Aufgabe gesehen ein Material bzw. einen Formkörper bereitzustellen, aus dem sich Einzel-Folien und Verbundfolien mit einer Materialstärke von mindestens 150  $\mu\text{m}$  oder darüber herstellen lassen, die nach längerer thermischer Belastung keine oder nur sehr geringe Versprödung zeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Formkörper aus Kunststoff mit einer Materialstärke von mindestens 150  $\mu\text{m}$ , enthaltend eine Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff, aus einer Poly(meth)acrylat-Matrix und darin verteilten Elastomerteilchen, und einem Fluor-Polymeren, wobei der Anteil des Fluorpolymeren in der Mischung 30 bis 95 Gew.-% beträgt, und die Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10  $\mu\text{m}$  vorliegt,

dadurch gekennzeichnet, daß

der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff aus 20 bis 80 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 80 bis 20 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm besteht.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß Polymermischungen aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff, aus einer Poly(meth)acrylat-Matrix und darin verteilten Elastomerteilchen, und einem Fluor-Polymeren ab einer Materialstärke von etwa mindestens 150, insbesondere mindestens 200 oder mindestens 250  $\mu\text{m}$  zu einer gegenüber dünneren Teilen erhöhten Langzeit-Versprödung neigen. Die erhöhte Langzeit-Versprödungsneigung zeigt sich dabei unabhängig davon, ob es sich um Formkörper handelt die ganz aus der Polymermischung bestehen oder ob es sich um Verbund-Formkörper handelt, bei denen die Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10  $\mu\text{m}$  vorhanden ist. Die erhöhte Langzeit-

Versprödung ist ein Problem bei exponierten Einzelfolien, die z. B. als Bedachungselement eingesetzt werden sollen, als auch bei Verbundteilen, z. B. Automobilaußenteilen, die mit einer Schutzschicht aus der Polymermischung versehen sind. Die Teile können je nach Beschaffenheit und Exposition nach einigen Monaten oder wenigen Jahren unansehnlich werden. Es besteht daher ein Bedarf die Neigung zur Langzeit-Versprödung bei solchen Teilen bzw. Formkörpern zu verringern.

Die erhöhte Langzeit-Versprödungsneigung z. B. bei Folien, die ganz aus der Polymermischung bestehen, geht experimentell einher mit einem Abfall der Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C auf deutlich unter 50 % des Wertes ohne 10-tägige thermische Belastung. Diese experimentelle Korrelation wird bei dünnen Folien unter 150 oder unter 100 µm Materialstärke nicht festgestellt. Hier tritt praktisch kein relevanter Abfall der Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C auf. Trotzdem tritt der Effekt der Langzeit-Versprödungsneigung auch bei Verbundformkörpern auf, bei denen die erwähnte Polymermischung in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10 µm vorhanden ist.

Es wurde die Theorie entwickelt, daß Teile bzw. Formkörper mit einer Materialstärke von etwa mindestens 150 µm, die ganz aus einer Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren bestehen, in der Praxis bei Außenbewitterung oder auch experimentell bei 10-tägiger Lagerung bei 60° C aufgrund ihrer durch die Materialstärke behinderten Querkontraktion der Masse nach thermischen Belastungen verstärkt zu frühzeitigem Versagen bei mechanischer Belastung neigen. Bei Verbundformkörpern, bei denen die erwähnte Polymermischung in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10 µm vorhanden ist, tritt dieser

Effekt in ähnlicher Weise auf, weil hier die feste Anbindung zum Untergrund in ähnlicher Weise die Querkontraktion der Polymermischung in der außen liegenden Schicht behindert. Bei einem einzelnen dünnen Formkörper, z. B. einer Folie, tritt dieser Effekt weder in der Praxis noch experimentell bei 10-tägiger Lagerung bei 60° C auf. Aufgrund dieser Erkenntnis betrifft das zu lösende Problem einheitlich Formkörper aus Kunststoff mit einer Materialstärke von mindestens 150 µm, enthaltend eine Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10 µm vorliegt, unabhängig davon ob der Formkörper ganz aus der Polymermischung besteht oder es sich um einen Verbundformkörper mit einer dünnen außen liegenden Schicht aus der Polymermischung handelt.

Die Lösung des Problem betrifft eine Auswahl des Mischungsverhältnisses der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren, wobei der Anteil des Fluorpolymeren in der Mischung 30 bis 95 Gew.-% beträgt. Weiterhin muß der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff aus 20 bis 80 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 20 bis 80 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm bestehen.

Die Maßnahmen stellen insgesamt sicher, daß Teile mit einer Materialstärke von mindestens 150 µm, die ganz aus der Polymermischung bestehen, eine ausreichende Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C von mindestens 150 % aufweisen. Die Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C beträgt in diesem Fall noch mindestens 60 % des Wertes ohne 10-tägige thermische Belastung.



Diese Maßnahmen gelten auch für Verbundteile mit einer Materialstärke von mindestens 150 µm, bei denen die Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10 µm vorliegt. Allerdings erfolgt hier die experimentelle Überprüfung der Eignung nicht durch Messung der Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C sondern durch Messung der Dehnung bei Beginn der Rißbildung in der außen liegenden Schicht nach 10-tägiger Lagerung des Verbundteils bei 60°C. Dieser Wert soll bei Verbundteilen mindestens 50 % des Wertes ohne 10-tätige Lagerung bei 60 °C betragen. Der Ausgangswert ohne 10-tägige Lagerung bei 60 °C beträgt bei Verbundteilen mindestens 100 %.

## **Ausführung der Erfindung**

### **Die Polymermischung**

Die Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und einem Fluor-Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Fluorpolymeren in der Mischung 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 80, insbesondere 50 bis 70 Gew.-% beträgt.

### **Schlagzähmodifizierter Poly(meth)acrylat-Kunststoff**

Der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff besteht aus 20 bis 80, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 80 bis 20,

bevorzugt 70 bis 30 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm (Messung z. B. mit der Ultrazentrifugenmethode).

Bevorzugt weisen die in der Poly(meth)acrylat-Matrix verteilten Elastomerteilchen einen Kern mit einer weichen Elastomerphase und einer daran gebundenen Hartphase auf.

Der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff (szPMMA) besteht aus einem Anteil Matrixpolymer, polymerisiert aus mindestens 80 Gew.-% Einheiten Methylmethacrylat sowie gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% Einheiten von mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren und einem in der Matrix verteilten Anteil an Schlagzähmodifizierungsmitteln auf Basis von vernetzten Poly(meth)acrylaten

Das Matrixpolymer besteht insbesondere aus 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 – 99,5 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 - 20, bevorzugt zu 0,5 - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol (Bestimmung von  $M_w$  mittels Gelpermeationschromatographie unter Bezug auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard) entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts  $M_w$  kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Bevorzugt ist ein Copolymer aus 90 bis 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 bis 10 Gew.-% Methylacrylat. Die Vicaterweichungstemperaturen VET (ISO 306-B50) können im Bereich von mindestens 90, bevorzugt von 95 bis 112 °C liegen.

### **Das Schlagzähmodifizierungsmittel**

Die Polymethacrylat-Matrix enthält ein Schlagzähmodifizierungsmittel, welches z. B. ein zwei- oder dreischalig aufgebautes Schlagzähmodifizierungsmittel sein kann.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

#### Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen ist, enthalten. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 10 bis 150 nm, bevorzugt 20 bis 100, insbesondere 30 bis 90 nm. Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40, bevorzugt 50 - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis

40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei- oder einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen können und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028). Geeignete Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerisate müssen jedoch für die Zwecke der Erfindung im Bereich von 10 – 150, bevorzugt 20 bis 120 nm, besonders bevorzugt 50 - 100 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

### Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

### **Zweiphasiger Schlagzähmodifizier gemäß EP 0 528 196 A1**

Bevorzugt, insbesondere zur Folienherstellung, jedoch nicht auf diese beschränkt, wird ein, im Prinzip aus EP 0 528 196 A1 bekanntes System verwendet, das ein zweiphasiges, schlagzähmodifiziertes Polymerisat ist aus:

- a1) 10 bis 95 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glasübergangstemperatur  $T_{mg}$  über 70 °C, aufgebaut aus
  - a11) 80 bis 100 Gew.-% (bezogen auf a1) Methylmethacrylat und
  - a12) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomeren, und
- a2) 90 bis 5 Gew.-% einer in der Hartphase vorteilten Zähphase mit einer Glasübergangstemperatur  $T_{mg}$  unter -10 °C, aufgebaut aus
  - a21) 50 bis 99,5 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylacrylats (bezogen auf a2)
  - a22) 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, und

a23) gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase a1) mit der Zähphase a2) kovalent verknüpft sind.

Das zweiphasige Schlagzähmodifizierungsmittel kann durch eine zweistufige Emulsionspolymerisation in Wasser erzeugt werden, wie z. B. in DE-A 38 42 796 beschrieben. In der ersten Stufe wird die Zähphase a2) erzeugt, die zu mindestens 50, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-%, aus niederen Alkylacrylaten aufgebaut ist, woraus sich eine Glasübergangstemperatur  $T_{mg}$  dieser Phase von unter  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergibt. Als vernetzende Monomere a22) werden (Meth)acrylester von Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat oder 1,4-Butandiol dimethacrylat, aromatische Verbindungen mit zwei Vinyl- oder Allylgruppen, wie beispielsweise Divinylbenzol, oder andere Vernetzer mit zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, wie z. B. Allylmethacrylat als Pfropfvernetzer, eingesetzt. Als Vernetzer mit drei oder mehr ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wie Allylgruppen oder (Meth)acrylgruppen, seien beispielhaft Triallylcyanurat, Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie Pentaerythrit-tetraacrylat und -tetramethacrylat genannt. Weitere Beispiele sind hierzu in US 4,513,118 angegeben.

Die unter a23) genannten ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren können beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylsäure sowie deren Alkylester mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, sofern noch nicht genannt, sein, wobei der Alkylrest linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Desweiteren kann a23) weitere radikalisch polymerisierbare aliphatische Comonomere, die mit den Alkylacrylaten a21) copolymerisierbar

sind, umfassen. Jedoch sollen nennenswerte Anteile an aromatischen Comonomeren, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol ausgeschlossen bleiben, da sie - vor allem bei Bewitterung - zu unerwünschten Eigenschaften der Formmasse A führen.

Bei der Erzeugung der Zähphase in der ersten Stufe muß die Einstellung der Teilchengröße und deren Uneinheitlichkeit genau beachtet werden. Dabei hängt die Teilchengröße der Zähphase im wesentlichen von der Konzentration des Emulgators ab. Vorteilhafterweise kann die Teilchengröße durch den Einsatz eines Saatlatex gesteuert werden. Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) unter 130 nm, vorzugsweise unter 70 nm, und mit einer Uneinheitlichkeit  $U_{80}$  der Teilchengröße unter 0,5, ( $U_{80}$  wird aus einer integralen Betrachtung der Teilchengrößenverteilung, die per Ultrazentrifuge bestimmt wird, ermittelt. Es gilt:  $U_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$ , wobei  $r_{10}$ ,  $r_{50}$ ,  $r_{90}$  = mittlerer integraler Teilchenradius für den gilt 10,50,90 % der Teilchenradien liegen unter und 90,50,10 % der Teilchenradien liegen über diesem Wert) vorzugsweise unter 0,2, werden mit Emulgatorkonzentrationen von 0,15 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, erreicht. Dies gilt vor allem für anionische Emulgatoren, wie beispielsweise die besonders bevorzugten alkoxylierten und sulfatierten Paraffine. Als Polymerisationsinitiatoren werden z. B. 0,01 bis 0,5 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat, bezogen auf die Wasserphase eingesetzt und die Polymerisation wird bei Temperaturen von 20 bis 100 °C ausgelöst. Bevorzugt werden Redox-Systeme, beispielsweise eine Kombination aus 0,01 bis 0,05 Gew.-% organischem Hydroperoxid und 0,05 bis 0,15 Gew.-% Natriumhydroxymethylsulfinat, bei Temperaturen von 20 bis 80 °C verwendet.

Die mit der Zähphase a2) zumindest zu 15 Gew.-% kovalent verbundene Hartphase a1) weist eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 70 °C auf

und kann ausschließlich aus Methylmethacrylat aufgebaut sein. Als Comonomere a12) können bis zu 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomere in der Hartphase enthalten sein, wobei Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise Alkylacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die oben genannte Glasübergangstemperatur nicht unterschritten wird.

Die Polymerisation der Hartphase a1) verläuft in einer zweiten Stufe ebenfalls in Emulsion unter Verwendung der üblichen Hilfsmittel, wie sie beispielsweise auch zur Polymerisation der Zähphase a2) verwandt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Hartphase niedermolekulare und/oder einpolymerisierte UV-Absorber in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf A als Bestandteil der comonomeren Komponenten a12) in der Hartphase. Beispielhaft für die polymerisierbaren UV-Absorber, wie sie u.a. in der US 4 576 870 beschrieben sind, seien 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacrylamidobenzotriazol oder 2-Hydroxy-4-methacryloxybenzophenon genannt. Niedermolekulare UV-Absorber können beispielsweise Derivate des 2-Hydroxybenzophenons oder des 2-Hydroxyphenylbenzotriazols oder Salicylsäurephenylester sein. Im allgemeinen weisen die niedermolekularen UV-Absorber ein Molekulargewicht von weniger als  $2 \times 10^3$  (g/mol) auf. Besonders bevorzugt sind UV-Absorber mit geringer Flüchtigkeit bei der Verarbeitungstemperatur und homogener Mischbarkeit mit der Hartphase a1) des Polymerisats A.

### **Lichtschutzmittel**



Unter Lichtschutzmitteln sollen UV-Absorber, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger verstanden werden.

Optional enthaltene UV-Schutzmittel sind z. B. Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Hierzu zählen 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Desweiteren sind substituierte Benzotriazole als UV-Schutz-Zusatz sehr geeignet, wozu vor allem 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol, 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-dimethyl-benzyl)-phenyl]-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-amylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3-sek-butyl-5-t-butylphenyl)-benzotriazol und 2-(2-Hydroxy-5-t-octylphenyl)-benzotriazol, Phenol, 2,2'-methylenbis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)] zählen.

Neben den Benzotriazolen kann auch ein UV-Absorber der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine, wie beispielweise Phenol, 2-(4,6-diphenyl-1,2,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy), eingesetzt werden.

Weiterhin einsetzbare UV-Schutzmittel sind 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid und substituierte Benzoessäurephenylester.

Die Lichtschutzmittel bzw. UV-Schutzmittel können als niedermolekulare Verbindungen, wie sie vorstehend angegeben sind, in den zu stabilisierenden Polymethacrylatmassen enthalten sein. Es können aber auch UV-absorbierende Gruppen in den Matrixpolymerelementen kovalent nach Copolymerisation mit polymerisierbaren UV-Absorptionsverbindungen, wie z. B. Acryl-, Methacryl oder Allylderivaten von Benzophenon- oder Benzotriazolderivaten, gebunden sein.

Der Anteil von UV-Schutzmitteln, wobei dies auch Gemische chemisch verschiedener UV-Schutzmittel sein können, beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer der Schicht a).

Als Beispiel für Radikalfänger/UV-Stabilisatoren seien hier sterisch gehinderte Amine, die unter dem Namen HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) bekannt sind genannt. Sie können für die Inhibierung von Alterungsvorgängen in Lacken und Kunststoffen, vor allem in Polyolefinkunststoffen, eingesetzt werden (Kunststoffe, 74 (1984) 10, S. 620 bis 623; Farbe + Lack, 96 Jahrgang, 9/1990, S. 689 bis 693). Für die Stabilisierungswirkung der HALS-Verbindungen ist die darin enthaltene Tetramethylpiperidingruppe verantwortlich. Diese Verbindungsklasse kann am Piperidinstickstoff sowohl unsubstituiert als auch mit Alkyl- oder Acylgruppen substituiert sein. Die sterisch gehinderten Amine absorbieren im UV-Bereich nicht. Sie fangen gebildete Radikale ab, was die UV-Absorber wiederum nicht können.

Beispiele für stabilisierend wirkende HALS-Verbindungen, die auch als Gemische eingesetzt werden können sind:

Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-dion, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-succinat, Poly-(N- $\beta$ -hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-

piperidin-bernsteinsäureester) oder Bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat.

## Fluorpolymere

Unter Fluor-Polymeren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere zu verstehen, die durch die radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren erhalten werden können, an deren Doppelbindung sich mindestens ein Fluor-Substituent befindet. Hierbei sind auch Copolymere eingeschlossen. Diese Copolymere können neben einem oder mehreren fluorenthaltenden Monomeren weitere Monomere enthalten, die mit diesen fluorenthaltenden Monomeren copolymerisierbar sind. Das bevorzugte Fluorpolymer ist Polyvinylidenfluorid (PVDF).

Zu den fluorenthaltenden Monomeren gehören unter anderem Chlortrifluorethylen, Fluorvinylsulfonsäure, Hexafluorisobutylen, Hexafluorpropylen, Perfluorvinylmethylether, Tetrafluorethylen, Vinylfluorid und Vinylidenfluorid. Von diesen ist Vinylidenfluorid besonders bevorzugt.

Wichtig für die vorliegende Erfindung ist, daß das fluorenthaltende Polymer zu Folien extrudiert werden kann. Dementsprechend kann das Molekulargewicht in weiten Bereichen variieren, falls Hilfsstoffe oder Copolymere verwendet werden. Im allgemeinen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der fluorenthaltenden Polymere im Bereich von 100 000 bis 200 000, bevorzugt im Bereich von 110 000 bis 170 000, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

## **Formkörper**

### **a) Formkörper, der ganz aus der Polymermischung besteht**

Der erfindungsgemäße Formkörper kann in Bezug auf seine polymere Zusammensetzung ganz aus der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren bestehen. In der Regel sind in an sich bekannter Weise noch übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe, wie z. B. Thermostabilisatoren, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Antioxidantien und/oder Farbmittel, Pigmente oder organische Farbstoffe, enthalten. Bevorzugt sind nicht mehr als 10, besonders bevorzugt nicht mehr als 5, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. Gegebenenfalls kann der Formkörper auch gar keine Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. enthalten.

Der erfindungsgemäße Formkörper kann z. B. eine Folie mit einer Foliendicke von 150 bis 2000, bevorzugt 200 bis 1000, besonders bevorzugt 300 bis 500 µm sein.

Die erfindungsgemäße Folie kann eine Bruchdehnung ohne 10-tägige Lagerung bei 60° C von mindestens 250, bevorzugt mindestens 280, insbesondere mindestens 300 % aufweisen.

Die erfindungsgemäße Folie kann eine Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C von mindestens 150, bevorzugt mindestens 175, insbesondere 200 % aufweisen.

Die erfindungsgemässe Folie kann eine Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C aufweisen, die noch mindestens 60, bevorzugt mindestens 70, insbesondere mindestens 80 % des Wertes ohne 10-tägige thermische Belastung beträgt.

Die Folie kann z. B. in einem Membranaufbau enthalten sein, wobei der Membranaufbau zumindest zwei gewölbte und an den Rändern miteinander verschweißte Folien enthält, die einen Hohlraum einschließen. Bekannt sind solche Membranen von Bauwerken wie den bekannten „Eden-Projekt“.

Der erfindungsgemässe Formkörper bzw. die Folie kann in an sich bekannter Weise mittels thermoplastischer Verarbeitung, insbesondere Extrusion oder Spritzguß hergestellt werden.

Der erfindungsgemässe Formkörper bzw. die Folie kann z. B. als Bedachungselement, Fassadenelement, als Fenster in einem Faltdach für ein Fahrzeug mit faltbarem Stoff- oder Kunststoffverdeck verwendet werden.

## **b) Verbundformkörper**

Der erfindungsgemässe Formkörper kann ein Verbundformkörper sein, der zusätzlich zur Schicht mit der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren einen weiteren, thermoplastisch verarbeitbaren, mit der Polymermischung verbundenen Kunststoff enthält und die Schicht aus der Polymermischung eine durchgängige Materialstärke von 10 bis 100, bevorzugt 20 bis 80 µm aufweist.

In der Regel sind in der Schicht mit der Polymermischung und gegebenenfalls auch in dem darunterliegenden weiteren Kunststoff an sich bekannter Weise

noch übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe, wie z. B. Thermostabilisatoren, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Antioxidantien und/oder Farbmittel, Pigmente oder organische Farbstoffe, enthalten. Bevorzugt sind nicht mehr als 10, besonders bevorzugt nicht mehr als 5, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. Gegebenenfalls können die Kunststoffe auch gar keine Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. Besonders bevorzugt sind in der Schicht der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren 0,01 bis 10 Gew.-% eines Lichtschutzmittels enthalten sind.

Der in Verbundformkörper enthaltene weitere Kunststoff kann ein Polymethylmethacrylat, schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polystyrol, Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), Styrol-Acryl-Nitril (SAN), Polyethylenterephthalat (PET), glycolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), Polybutylenterephthalat-Kunststoff (PBT), Polyvinylchlorid-Kunststoff (PVC), Polyolefin-Kunststoff, Cycloolefincopolymer (COC), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder eine Mischung (Blend) verschiedener thermoplastischer Kunststoffe sein.

Der erfindungsgemässe Verbundformkörper weist eine Dehnung bei Beginn der Rissbildung in der Schicht der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren von mindestens 100, bevorzugt 120, besonders bevorzugt 150 % in Anlieferung und nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C von mindestens 50, bevorzugt mindestens 60, insbesondere mindestens 70 % dieses Werts auf.

Der erfindungsgemässe Verbundformkörper kann in an sich bekannter Weise mittels Folienlamination, Coextrusion, Extrusionsbeschichten, Insert-Moulding-Verfahren oder Solvent-Cast-Verfahren hergestellt werden.

Der erfindungsgemässe Verbundformkörper kann z. B. als Bedachungselement, Fassadenelement, Teile von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau wie z. B. Beplankungen, Stossfänger, Kotflügel, Blenden oder Zierleisten verwendet werden.

### **Folien und deren Herstellung**

Aus der erfindungsgemässen Polymermischung können Folien in an sich bekannter Weise durch Extrusion hergestellt werden. Geeignet sind z. B. Verfahren gemäß der DE 102 36 045 A1 oder gemäß der WO 00/37237. Es wird zunächst eine Mischung des schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat und des Fluorpolymeren hergestellt.

Im allgemeinen sind die Fluor-Polymere, die schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylate kommerziell erhältlich.

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten 50 Gew.-% bis 80, bevorzugt 52 bis 78, besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% Fluorpolymere, bevorzugt Polyvinylidenfluorid (PVDF) und 50 bis 20 Gew.-%, insbesondere 45 bis 25 Gew.-% schlagzähmodifiziertes Poly(meth)acrylat, wobei diese Werte auf die Gesamtmischung bezogen sind. Das bevorzugte PVDF kann als Homopolymer und/ oder Copolymer verwendet werden.

Die extrudierbaren Polymermischungen können gegebenenfalls in geringen Anteilen, z. B. 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10 oder 0 bis 5 Gew.-% weitere Polymere enthalten, die sowohl mit den Fluor-Polymeren als auch mit den schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat mischbar sind. Hierzu gehören unter anderem Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyimide, Polyurethane und Polyether. Besonders bevorzugt bestehen die Folien überwiegend, zu 98 bis 100 Gew.-% oder ausschließlich aus schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat und Fluorpolymeren.

Mischbarkeit der verschiedenen Substanzen bedeutet, daß die Komponenten eine homogene Mischung bilden, die keine Trübungen aufweist, welche auf eine Phasentrennung zurückzuführen sind.

Des weiteren können die Folien in der Fachwelt weithin bekannte Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.



Erfindungsgemäß können alle bekannten Lichtschutzmittel, insbesondere UV-Absorber eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind UV-Absorber vom Typ Benzotriazol und Hydroxyphenyl-Triazin.

Ganz besonders bevorzugt sind UV-Absorber, die auf Triazin basieren. Diese UV-Absorber sind besonders haltbar und witterungsstabil. Desweiteren haben sie eine ausgezeichnete Absorptionscharakteristik.

Bevorzugt wird bei dem Verfahren zur Herstellung von Folien zunächst eine Trockenmischung hergestellt, die zumindest ein schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat und ein Fluor-Polymer enthält.

Trockenmischen bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß aus dieser Mischung im Lauf des weiteren Verfahrens kein Lösungsmittel entfernt werden muß. Lösungsmittelreste, die keine weitere Aufarbeitung benötigen bzw. im Extruder durch Vakuum von der Mischung getrennt werden können, sind erlaubt. Das Mischen kann in herkömmlichen, für diesen Zweck weithin bekannten Vorrichtungen erfolgen. Die Temperatur bei der das Mischen erfolgt, liegt unterhalb der Geltemperatur der Mischung. Bevorzugt wird dieser Schritt bei Raumtemperatur durchgeführt.

Diese Mischung kann z. B. auf eine Walze extrudiert werden, die eine Temperatur kleiner als 40°C aufweist, wobei eine Folie geformt wird. Das Extrudieren von Polymeren zu Folien ist weithin bekannt und beispielsweise in Kunststoffextrusionstechnik II, Hanser Verlag, 1986, S.125 ff. beschrieben. Die heiße Schmelze wird aus der Düse eines Extruders auf eine einzelne Kühlwalze (Chill-Roll-Walze) gegeben. Diese Chill-Roll-Walzen sind in der Fachwelt weithin bekannt, wobei zum Erhalt eines hohen Glanzes polierte Walzen verwendet werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch andere Walzen als Kühlwalzen verwendet werden. Eine weitere Walze nimmt die auf der ersten Walze (Chill-Roll-Walze) abgekühlte Schmelze zunächst auf,

wobei man eine einschichtige Folie erhält, die mit weiteren Schichten versehen werden kann.

Damit die entstehende Folie weitgehend frei von Verunreinigungen ist, wird vor dem Eintritt der Schmelze in die Düse ein Filter angeordnet. Die Maschenweite des Filters richtet sich im allgemeinen nach den eingesetzten Ausgangsstoffen und kann dementsprechend in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen liegen sie aber im Bereich von 300  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Es können auch Filter mit mehreren Sieben unterschiedlicher Maschenweite vor dem Düseneintritt angeordnet werden. Diese Filter sind in der Fachwelt weithin bekannt und kommerziell erhältlich. Als weiteren Anhaltspunkt für den Fachmann können die beigefügten Beispiele dienen.

Um Folien mit hoher Güte zu erhalten, ist es des weiteren vorteilhaft besonders reine Rohstoffe einzusetzen.

PVDF bildet bei Temperaturen oberhalb von ca. 240°C zunehmend Gele (Herstellerangabe der Fa. Solvay). Diese Gelpartikel lassen sich nur relativ schlecht durch Filtrieren entfernen. Dementsprechend ist es notwendig, eine mögliche Gelbildung zu vermeiden. Daher wird bei Temperaturen extrudiert, die möglichst weit unterhalb der Geltemperatur liegen. Zur Herstellung von gelkörperarmen Folien bieten sich auch pulverförmige PVDF-Lieferformen an, deren mittlere Partikelgröße beispielsweise 0,2 mm beträgt. Diese werden im Scherfeld des Extruders kompletter aufgeschlossen.

Allerdings soll die Temperatur hoch genug sein, damit die Mischung zu einer Folie extrudiert werden kann, die eine hervorragende Oberflächengüte und eine möglichst geringe Trübung aufweist. Die optimale Temperatur ist beispielsweise von der Zusammensetzung der Mischung abhängig und kann daher in weiten Bereichen schwanken. Aber bevorzugte Temperaturen der Mischung bis zum Düseneintritt liegen im Bereich von 150 bis 210 °C, besonders bevorzugt im

Bereich von 180 bis 200 °C. Hierbei muß die Temperatur der Mischung über den gesamten Formungsprozeß unterhalb der Geltemperatur gehalten werden.

Der Druck mit dem die geschmolzenen Mischung in die Düse gepreßt wird, kann beispielsweise über die Geschwindigkeit der Schnecke gesteuert werden. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von 40 bis 100 bar, ohne daß das erfindungsgemäße Verfahren hierdurch beschränkt wird. Die Geschwindigkeit, mit der die Folien erfindungsgemäß erhalten werden können, ist dementsprechend größer als 5 m/s, insbesondere größer als 10 m/s, ohne daß hierdurch eine Beschränkung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen soll. Weitere Hinweise bezüglich der allgemeinen Verfahrensparameter erhält der Fachmann durch die beigefügten Beispiele.

Damit die erhaltene Folie eine hohe Oberflächengüte und eine geringe Trübung aufweist ist es wesentlich, daß man die Temperatur der Düse höher als die Temperatur der Mischung vor dem Düseneintritt, aber niedriger als die Geltemperatur wählt.

Bevorzugt wird die Düsentemperatur 5 bis 20 %, besonders bevorzugt 10 bis 20 % und ganz besonders bevorzugt 12 bis 18 % höher eingestellt als die Temperatur der Mischung vor dem Düseneintritt. Dementsprechend liegen bevorzugte Temperaturen der Düse im Bereich von 160°C bis 235°C, besonders bevorzugt 200 °C bis 230°C und ganz besonders bevorzugt 210°C bis 220°C.

Nachdem die Folie erhalten wurde, kann diese mit weiteren Folien laminiert werden. Diese Folien können zum Schutz der PVDF/szPMMA-enhaltenden Schicht dienen. Des weiteren kann hierdurch eine weitere Verarbeitung der Folien erleichtert werden, da diese Kunststofffolien eine besonders hohe Haftfähigkeit auf Harzen aufweisen können, die bei nachfolgenden Prozessen auf bzw. an die Folien gespritzt werden.

Besonders bevorzugt sind diese Schichten, die beispielsweise zum Schutz oder zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf die PVDF/szPMMA-enthaltende Schicht aufgebracht werden können, unter anderem aus Polyestern, wie Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET), und Polyolefinen, wie Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), ABS/ASA-Blends (ASA = Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere), Polycarbonaten und Polyamiden sowie Mischungen dieser Polymere.

Die PVDF/szPMMA-enthaltenden Folien können auch mit Pigmenten versehen oder mit Farbstoffen bedruckt werden. Es ist auch möglich auf diesen Folien metallische Effekte zu erzielen. Diese Prozesse sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise als gravure printing, gravure coating und micro gravure coating bezeichnet.

Auf diese mit Dekor oder anderen Verzierungen versehene Schicht können wiederum weitere Schichten aufgebracht werden, die zur Verbesserung der Haftung von nachfolgend aufgebrachtem Polymer dienen können.

Das Aufbringen dieser Schichten durch Kolaminieren kann bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur erfolgen, so daß die Oberflächengüte und die Trübung der PVDF/PMMA-enthaltenden Schicht nicht geschmälert wird. Diese Verfahren sind in der Fachwelt weithin bekannt und beispielsweise in Kunststoffextrusionstechnik II, Hanser Verlag, 1986, S. 320 ff. beschrieben.

Besonders vorteilhaft ist, daß die zuvor genannten Schritte, d.h., das Herstellen der PVDF/PMMA-enthaltenden Folie, das Bedrucken und das Laminieren mit weiteren Schichten im allgemeinen in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden können.

Auf das Kolaminieren mit weiteren Folien soll das Verfahren der vorliegenden Erfindung jedoch nicht beschränkt werden. Vielmehr können diese Schichten auch durch Lösungsmittelbeschichtung (solvent casting) oder durch Extrusionsbeschichtung (extrusion casting) aufgebracht werden, wie dies beispielsweise in der Patentanmeldung WO 96/40480 und WO 88/07416 und in der US-Patentschrift 4 902 557 beschrieben ist.

Es ist für den Fachmann offensichtlich, daß diese Schichten in verschiedenen Anordnungen zu Mehrschichtfolien zusammengefügt werden können. Eine solche Folien kann dementsprechend mehrere Dekorschichten/Druckschichten in unterschiedlicher Reihenfolge aufweisen. Des weiteren können Mehrschichtfolien auch Klebstoffschichten enthalten, die sowohl zum Verbinden von Schichten aus unterschiedlichen Kunststoffen als auch zum Befestigen der Folien auf den zu schützenden Gegenständen dienen können.

### **Eigenschaften der Folie**

Die erfindungsgemäße Folie kann eine Dicke von 150 bis 2000, bevorzugt von 200 bis 1500, besonders bevorzugt von 400 bis 1000 µm aufweisen.

### **Bestimmung der Bruchdehnung**

Der für die Charakterisierung der Eigenschaften besonders wichtige Wert der Bruchdehnung mit oder ohne thermische Belastung kann nach folgender Methode bestimmt werden.

Die Bestimmung der Bruchdehnung geschieht bei 23°C und 50% relative Feuchte nach ISO 527-3/2/100 im Falle von Dicken bis 100µm bzw. nach ISO 527/1B/50 im Falle von Dicken über 100µm. In beiden Fällen beträgt die

Dehngeschwindigkeit damit 100%/min. Die Bruchdehnung des Materials wird in Anlieferung und nach 10 Tagen Lagerung im Wärmeschränk, typischerweise bei 60°C bestimmt. Je kleiner das Verhältnis

*Bruchdehnung nach Wärmelagerung* geteilt durch  
*Bruchdehnung in Anlieferung*

ausfällt, desto stärker hat die Wärmelagerung zu Versprödung geführt.

Die Bruchdehnung der gerade extrudierten Folie liegt im Anlieferungszustand bei Foliendicken von mindestens 150 µm, z. B. mindestens 200 bis 2000 µm, im Bereich von 200 bis 300 %.

Nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C beträgt die Bruchdehnung noch mindestens 150, bevorzugt mindestens 180, besonders bevorzugt mindestens 200, insbesondere mindestens 250 %.

Bei Foliendicken im Bereich von mehr als 150 bis z. B. 2000 oder mehr, bevorzugt 200 bis 750 µm beträgt die Bruchdehnung der Folie nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C noch mindestens 60, bevorzugt mindestens 70 % des Wertes ohne 10-tägige thermische Belastung bei 60 °C.

Bei nicht erfindungsgemäßen Mischungsanteilen von schlagzähmodifiziertem Poly(meth)acrylat und Fluorpolymeren, außerhalb des Bereiches von 30 bis 95 Gew.-% Fluorpolymerem, z. B. bei Anteilen an Fluorpolymerem von 25 oder darunter mehr als 95 Gew.-% oder darüber fallen die Werte der Bruchdehnung der Folie nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C überraschenderweise relativ stark ab, sofern die Teile eine Materialstärke von mindestens 150 µm aufweisen. Es tritt eine merkliche und unerwünschte Versprödung ein, die sich insbesondere

bei Außenanwendungen und gleichzeitiger thermischer Exposition, z. B. in wärmeren geographischen Regionen, nachteilig bemerkbar macht.

### **Eigenschaften des Verbundkörpers**

Ein Verbundformkörper weist zusätzlich zur Schicht mit der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren einen weiteren, thermoplastisch verarbeitbaren, mit der Polymermischung verbundenen Kunststoff auf, wobei die Schicht aus der Polymermischung eine durchgängige Materialstärke von 10 bis 100, insbesondere von 30 - 90  $\mu\text{m}$  aufweist. Der Verbundformkörper kann eine beliebige Gesamtdicke bzw. Materialstärke von mindestens 150, z. B. 200 – 5000  $\mu\text{m}$ .

Der für die Charakterisierung der Eigenschaften besonders wichtige Wert der Dehnung bei Beginn der Rißbildung in der Schicht der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren kann dann nach folgender Methode bestimmt werden. Als Werkstoff für das Substrat wird für diese Prüfmethode bevorzugt ein Kunststoff ausgewählt, dessen Bruchdehnung höher ist als die Dehnung bei Beginn der Rißbildung in der Deckschicht, geeignet ist z. B. Polyethylenterephthalat, LD- oder HD-Polyethylen.

Die Bestimmung der Dehnung bei Rissbildungsbeginn geschieht bei 23°C und 50% relative Feuchte im Rahmen eines Zugversuchs nach ISO 527/1B/50. Während des Zugversuchs ist die Schicht aus der Polymermischung in geeigneter Weise zu beleuchten, so daß das Auftreten von Rissen in der Deckschicht per Auge visuell erfasst werden kann. Die aktuelle Dehnung bei Auftreten erster Risse in der Deckschicht wird notiert. Der Zugversuch wird mit

5 Probekörpern durchgeführt. Geeignet sind z. B. Probekörper von 1 mm bis 2 mm Gesamtdicke. Als Ergebnis wird dann der Mittelwert der Dehnung bei Beginn der Rissbildung angegeben.

Die Dehnung bei Beginn der Rissbildung wird in Anlieferung und nach 10 Tagen Lagerung im Wärmeschränk, typischerweise bei 60°C bestimmt. Je kleiner das Verhältnis

*Dehnung bei Beginn der Rissbildung nach Wärmelagerung* geteilt durch  
*Dehnung bei Beginn der Rissbildung in Anlieferung*

ausfällt, desto stärker hat die Wärmelagerung zur Versprödung der Deckschicht geführt.



## Beispiele

Es wurden Folien unterschiedlicher Dicke durch Extrusion hergestellt.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:

Schlagzähmodifiziertes Poly(meth)acrylat (szPMMA):

Es wurde ein schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff aus 33 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 67 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 60 nm eingesetzt. Die in der Poly(meth)acrylat-Matrix verteilten Elastomerteilchen weisen einen Kern mit einer weichen Elastomerphase und einer daran gebundenen Hartphase auf.

Polyvinylidenfluorid (PVDF)

PVDF KT 1000 ist VDF-Homopolymer; Hersteller: Kureha Chemicals, Japan

Die Polymere wurde trocken vermischt und zu Folien extrudiert.

Anteile [Gew.-%]						
Bsp.	szPMMA	PVDF	Foliendicke [µm]	Bruch- dehnung ohne thermische Belastung [%]	Bruch- dehnung nach 10 Tagen bei 60 °C [%]	Verhältnis nach/ohne thermi- sche Belastung in %
A	30	70	500	262	177	68
B	30	70	250	299	292	98
C	40	60	60	285	285 (80°C)	100
D	30	70	50	355	305	86

## Patentansprüche

1. Formkörper aus Kunststoff mit einer Materialstärke von mindestens 150  $\mu\text{m}$ , enthaltend eine Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff, aus einer Poly(meth)acrylat-Matrix und darin verteilten Elastomerteilchen, und einem Fluor-Polymeren, wobei der Anteil des Fluorpolymeren in der Mischung 30 bis 95 Gew.-% beträgt, und die Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10  $\mu\text{m}$  vorliegt,

dadurch gekennzeichnet, daß

der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff aus 20 bis 80 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 80 bis 20 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm besteht.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerteilchen einen Kern mit einer weichen Elastomerphase und einer daran gebundenen Hartphase aufweisen.

3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er ganz aus der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren besteht.
4. Formkörper oder Folie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialstärke von 150 bis 10 000 µm beträgt.
5. Formkörper oder Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C mindestens 150 % beträgt.
6. Formkörper oder Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bruchdehnung nach 10-tägiger Lagerung bei 60° C noch mindestens 60 % des Wertes ohne 10-tägige thermische Belastung beträgt.
7. Formkörper oder Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in einem Membranaufbau enthalten ist, wobei der Membranaufbau zumindest zwei gewölbte und an den Rändern miteinander verschweißte Folien enthält, die einen Hohlraum einschließen.
8. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers oder einer Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7 in an sich bekannter Weise mittels thermoplastischer Verarbeitung, insbesondere Extrusion oder Spritzguß, oder mittels Solvent-Casting.

9. Verwendung eines Formkörpers oder einer Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7 als Bedachungselement, Fassadenelement, als Fenster in einem Faltdach für ein Fahrzeug mit faltbarem Stoff- oder Kunststoffverdeck.
10. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Verbundformkörper handelt, der zusätzlich zur Schicht mit der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren einen weiteren, thermoplastisch verarbeitbaren, mit der Polymermischung verbundenen Kunststoff enthält und die Schicht aus der Polymermischung eine durchgängige Materialstärke von 10 bis 150 µm aufweist.
11. Verbundformkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Kunststoff ein Polymethylmethacrylat, schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polystyrol, Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), Styrol-Acrylnitril (SAN), Polyethylenterephthalat (PET), glycolmodifiziertes Polyethylenterephthalat (PETG), Polybutylenterephthalat-Kunststoff (PBT), Polyvinylchlorid-Kunststoff (PVC), Polyolefin-Kunststoff, Cycloolefincopolymer (COC), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder eine Mischung (Blend) verschiedener thermoplastischer Kunststoffe ist.

12. Verbundformkörper nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Verhältnis der Dehnung bei Beginn der Rissbildung in der Schicht der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren nach 10-tägiger Lagerung bei 60 °C geteilt durch den Wert ohne Wärmebehandlung von 0.5 aufweist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Verbundformkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12 in an sich bekannter Weise mittels Folienlamination, Coextrusion, Extrusionsbeschichten, Insert-Moulding-Verfahren oder Solvent-Cast-Verfahren.
14. Verwendung eines Verbundformkörpers nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12 als Bedachungselement, Fassadenelement, Teile von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen oder für Teile im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau wie z. B. Beplankungen, Stossfänger, Kotflügel, Blenden oder Zierleisten.
15. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren 0,01 bis 10 Gew.-% eines Lichtschutzmittels enthalten sind.

16. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Verbundformkörper handelt, der zusätzlich zur Schicht mit der Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren eine mit der Polymermischung verbundene Hochdrucklaminatplatte, aus hochdruckverdichteten, kunstharzgetränktem Papier oder eine Metallplatte enthält, und die Schicht aus der Polymermischung eine durchgängige Materialstärke von 10 bis 150 µm aufweist.

17. Verfahren zur Herstellung eines Verbundformkörpers nach Anspruch 16 in an sich bekannter Weise mittels Hochdruck/Hochtemperatur-Pressprozess oder im Coil-Coating-Prozess.

18. Verwendung eines Verbundformkörpers nach Anspruch 16 als Bedachungselement, Fassadenelement, Teile von Haushaltsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen oder für Teile im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau wie z. B. Beplankungen, Stossfänger, Kotflügel, Blenden oder Zierleisten.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft einen Formkörper aus Kunststoff mit einer Materialstärke von mindestens 150  $\mu\text{m}$  an jedem beliebigen Punkt, enthaltend eine Polymermischung aus einem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff, aus einer Polymethylmethacrylat-Matrix und darin enthaltenen Elastomerteilchen, und einem Fluor-Polymeren, wobei der Anteil des Fluorpolymeren in der Mischung 30 bis 95 Gew.-% beträgt, und die Polymermischung aus dem schlagzähmodifizierten Poly(meth)acrylat-Kunststoff und dem Fluor-Polymeren in einer außen liegenden Schicht mit einer durchgängigen Materialstärke von mindestens 10  $\mu\text{m}$  vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff aus 20 bis 80 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 20 bis 80 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm besteht.